



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10147740 A**(43) Date of publication of application: **02.06.98**

(51) Int. Cl.

C09D127/22**C09D183/04**(21) Application number: **08309728**(71) Applicant: **JSR CORP**(22) Date of filing: **20.11.96**(72) Inventor: **YAMADA KINJI
SATO HOZUMI**(54) **COMPOSITION FOR FORMING FILM**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

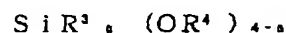
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can form at good efficiency a cured transparent film having excellent adhesion to various substrates, scratch resistance and weatherability and a low refractive index by mixing a hydrolyzable-silyl-containing fluoro polymer with a silane compound and a metal alkoxide chelate complex.

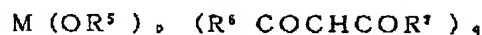
SOLUTION: This composition comprises a hydrolyzable-silyl-containing fluoro polymer represented by formula I (wherein R¹ is a 1-10C alkyl, an aryl or an aralkyl; R² is hydrogen or a 1-10C alkyl or acyl; and (m) is 0-2), a silane compound represented by formula III (wherein R³ is R¹ defined in formula I, R⁴ is R² defined in formula I, and (n) is 0-3) and/or a partial condensate thereof and a metal alkoxide chelate complex represented by formula III (wherein M is a metal such as Al, Ti or Zr), R⁵ is R² defined in formula I, R⁶ is a 1-6C alkyl, R⁷ is a 1-16C alkyl or alkoxyl; (p) is 0-3; and (q) is 1-4).



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147740

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 9 D 127/22
183/04

識別記号

F I

C 0 9 D 127/22
183/04

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-309728

(22) 出願日 平成8年(1996)11月20日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 山田 欣司

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 被膜形成用組成物

(57) 【要約】

【課題】 基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、低屈折率性および反射防止性に優れた透明な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物の提供。

【解決手段】 [A] 下記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有するフッ素含有重合体と、[B] 下記一般式(2)で表されるシラン化合物および/または当該シラン化合物の部分縮合化合物と、[C] 下記一般式(3)で表される金属アルコキシドのキレート錯体とを含有する。

【化1】 一般式(1) : $-\text{SiR}^1_m(\text{OR}^2)_{3-m}$

一般式(2) : $\text{SiR}^3_n(\text{OR}^4)_{4-n}$

一般式(3) : $\text{M}(\text{OR}^5)_p(\text{R}^6\text{COCHCO}$
 $\text{R}^7)_q$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 下記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有するフッ素含有重合体と、

[B] 下記一般式(2)で表されるシラン化合物および/または当該シラン化合物の部分縮合物と、

[C] 下記一般式(3)で表される金属アルコキシドのキレート錯体とを含有することを特徴とする被膜形成用組成物。

【化1】一般式(1)： $-\text{SiR}^1_m(\text{OR}^2)_{3-m}$

【式中、 R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 R^2 は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくはアシル基を示す。 R^1 、 R^2 で示される基が複数存在する場合において、これらの基は、それぞれ、同一であっても異なって*

一般式(3)： $\text{M}(\text{OR}^5)_p(\text{R}^6\text{COCHCOR}^7)_q$

【式中、Mは、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムから選ばれる金属原子を示し、 R^5 は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくはアシル基を示し、 R^6 は、炭素数1～6のアルキル基を示し、 R^7 は、炭素数1～16のアルキル基またはアルコキシ基を示す。 p は0～3の整数、 q は1～4の整数である。

(OR^5)で示される基および($\text{R}^6\text{COCHCOR}^7$)で示される配位子が複数存在する場合において、これらは、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被膜形成用組成物に関し、更に詳しくは、各種基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性に優れ、屈折率の低い透明な硬化被膜を効率よく形成することができる被膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば外装用塗料による塗膜、ハードコート膜、防湿コート膜、反射防止コート膜などのポリマー被膜には、基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、低屈折率性など諸特性が要求される。

【0003】そして最近では、建築外装用塗料などを始めとする各種の分野において、良好な耐候性などが発現されることから、フッ素原子を含有するポリマー材料が注目されている。また、このようなポリマー材料において、フッ素原子の含有割合を増加させることにより、材料の低屈折率化を図ることが検討されている。

【0004】しかしながら、フッ素原子を含有するポリマーは、その溶解度パラメータが他の有機材料と著しく異なり、また、分子間凝集力が小さいという特性を有する。このため、ポリマー材料を調製する際に使用できる溶剤の種類が限定され、また、基材表面に被膜を形成する場合において、基材に対する密着力や被膜の硬度が低く、また、十分な透明性を確保することができないなど

*いてもよい。但し、 R^2 で示される基の少なくとも1つはアルキル基またはアシル基である。 m は0～2の整数である。】

【化2】一般式(2)： $\text{SiR}^3_n(\text{OR}^4)_{4-n}$

【式中、 R^3 は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 R^4 は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくはアシル基を示す。 R^3 、 R^4 で示される基が複数存在する場合において、これらの基は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよい。但し、 R^4 で示される基の少なくとも1つはアルキル基またはアシル基である。 n は0～3の整数である。】

【化3】

の問題を有している。

【0005】これらの問題を解決するために、下記のような技術が紹介されている。

(1)フルオロオレフィンと、ビニルエーテルと、ビニルアルコキシシランとを共重合させることにより、接着性の良好なフッ素系重合体を得る技術(特開昭61-258852号公報参照)。

(2)アミノ基およびカルボキシル基を有するフルオロオレフィン系共重合体と、エポキシ官能性アルコキシシランと、シラノール基含有化合物とにより、耐候性および硬化性の良好な組成物を得る技術(特開昭62-185740号公報参照)。

(3)ヒドロキシ基およびカルボキシル基を有するフッ素含有重合体と、金属アルコキシドの加水分解縮合物とにより、耐候性、耐擦過傷性および耐酸性の良好な自動車用の上塗り塗料を得る技術(特開平4-275379号公報参照)。

(4)フッ素化アルコキシシランの加水分解物を利用して反射防止製品を作製する技術(特開昭61-40845号公報、特開昭64-1527号公報参照)。

(5)含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが溶剤に溶解されてなる組成物を低反射加工剤として使用する技術(特開平2-19801号公報参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭61-258852号公報、特開昭62-185740号公報および特開昭64-1527号公報に開示の技術では、形成された塗膜を長時間にわたって乾燥処理する必要があり、生産効率の観点から問題がある。また、特開昭61-40845号公報および特開平4-275379号公報に開示の技術では、高温条件下で乾燥処理を行うために、適用可能な基材の種類が制限されるという問題がある。また、特開平2-19801号公報に開示の技術では、組成物を構成する溶剤の種類が限定され、また、形成される被膜が十分な耐擦過傷性を有するもの

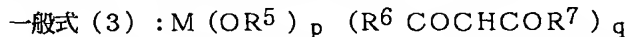
とならないという問題がある。

【0007】以上のように、従来においては、基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、低屈折率性および透明性の全てについて良好な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物は知られていない。

【0008】本発明は、以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、ガラス、セラミックス、金属およびプラスチックなど各種基材に対する密着性に優れた透明な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、硬度が高く耐擦過傷性に優れた透明な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物を提供することにある。本発明の第3の目的は、耐候性に優れた透明な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物を提供することにある。本発明の第4の目的は、低屈折率性に優れた透明な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物を提供することにある。本発明の第5の目的は、反射防止膜として有用な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の被膜形成用組成物は、【A】下記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有するフッ素含有重合体(以下「【A】成分」ともいう)と、【B】下記一般式(2)で表されるシラン化合物および/または当該シラン化合物の部分縮合物*



【0015】【式中、Mは、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムから選ばれる金属原子を示し、R⁵は、水素原子または炭素数1~10のアルキル基もしくはアシル基を示し、R⁶は、炭素数1~6のアルキル基を示し、R⁷は、炭素数1~16のアルキル基またはアルコキシ基を示す。pは0~3の整数、qは1~4の整数である。(OR⁵)で示される基および(R⁶COCHCOR⁷)で示される配位子が複数存在する場合において、これらは、それぞれ、同一であっても異なってもよい。】

【0016】

【発明の実施の形態】

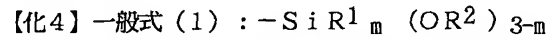
<【A】成分>本発明の組成物を構成する【A】成分は、フッ素を含有する重合体であって、上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有する重合体である。

【0017】<【A】成分の調製法(シラン変性法)>

【A】成分を調製する方法としては、例えば、フッ素含有単量体と、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシ基から選ばれる反応性基を含有する単量体(以下「反応性基含有単量体」ともいう)と、これらと共重合可能な単量体(以下「共重合性単量体①」ともいう)とを含む単量体混合物を重合させることにより、

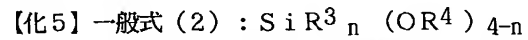
* (以下「【B】成分」ともいう)と、【C】下記一般式(3)で表される金属アルコキシドのキレート錯体(以下「【C】成分」ともいう)とを含有することを特徴とする。

【0010】



【0011】【式中、R¹は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、R²は、水素原子または炭素数1~10のアルキル基もしくはアシル基を示す。R¹、R²で示される基が複数存在する場合において、これらの基は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。但し、R²で示される基の少なくとも1つはアルキル基またはアシル基である。mは0~2の整数である。】

【0012】



【0013】【式中、R³は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、R⁴は、水素原子または炭素数1~10のアルキル基もしくはアシル基を示す。R³、R⁴で示される基が複数存在する場合において、これらの基は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。但し、R⁴で示される基の少なくとも1つはアルキル基またはアシル基である。nは0~3の整数である。】

【0014】

【化6】

反応性基を有するフッ素含有共重合体(以下「反応性フッ素含有共重合体」ともいう)を得、得られた反応性フッ素含有共重合体と、前記反応性基と反応しうる官能基を有するシラン化合物(以下「反応性シラン化合物」ともいう)とを反応させてシラン変性する方法(以下「シラン変性法」ともいう)を挙げることができる。

【0018】(1)フッ素含有単量体:上記の調製法において使用されるフッ素含有単量体としては、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン類;パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類;一般式『CH₂=CH-O-R_f』(式中、R_fはフッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を示す)で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテルまたは(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル

ルエーテル類；2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチル（メタ）アクリレートなどのフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル類を挙げることができる。これらのフッ素含有単量体は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。これらのフッ素含有単量体うち、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン類、（フルオロアルキル）ビニルエーテル類、（フルオロアルコキシアルキル）ビニルエーテル類が好ましく、特に、ヘキサフルオロプロピレンが好ましい。

【0019】（2）反応性基含有単量体：上記の調製法において使用される反応性基含有単量体は、得られる反応性フッ素含有共重合体に反応性基を導入するための単量体であり、具体的には、ヒドロキシ基含有単量体、エポキシ基含有単量体、アミノ基含有単量体およびカルボキシル基含有単量体を挙げることができる。

【0020】ヒドロキシ基含有単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシ基含有ビニルエーテル類、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどのヒドロキシ基含有アリルエーテル類、アリルアルコールなどを挙げることができる。

【0021】エポキシ基含有単量体の具体例としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、3-グリシジロキシビニルジメトキシシラン、3-グリシジロキシビニルジエトキシシラン、クロトン酸グリシジル、（メタ）アクリル酸グリシジルなどを挙げることができる。

【0022】アミノ基含有単量体としては、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルカプロラクタムなどを挙げることができる。

【0023】カルボキシル基含有単量体としては、クロトン酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸などの不飽和カルボン酸類、フマル酸ビニル、マレイン酸ビニル、コハク酸ビニル、フタル酸ビニルなどの多価カルボン酸ビニルエステル類、フマル酸メチル、マレイン酸エチルなどの多価不飽和カルボン酸モノエステル類などを挙げる

ことができる。

【0024】これらの反応性基含有単量体は、単独で使用してもよいし、同一または異なる反応性基を有する2種以上の単量体を混合して使用してもよい。

【0025】（3）共重合性単量体①：上記の調製法において使用される共重合性単量体①の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルまたはシクロアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブテンなどの α -オレフィン類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-（n-プロポキシ）エチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類などを挙げることができる。これらの共重合性単量体①は、単独で使用してもよいし、同一または異なる2種以上の単量体を混合して使用してもよい。

【0026】これらの共重合性単量体のうち、得られる反応性フッ素含有共重合体の収率を高める観点から、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類およびカルボン酸ビニルエステル類を好適に使用することができる。また、得られる反応性フッ素含有共重合体におけるフッ素含量を高める観点から、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの低分子量単量体を好適に使用することができる。

【0027】（4）単量体混合物：上記の調製法において、反応性フッ素含有共重合体を得るための単量体混合物の組成としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン（フッ素含有単量体）20～70モル%、好ましくは25～55モル%、反応性基含有単量体1～20モル%、好ましくは3～15モル%、共重合性単量体①10～70モル%とされる。

【0028】単量体混合物を構成するフッ素含有単量体として、ヘキサフルオロプロピレンを20～70モル%の割合で使用することにより、得られる反応性フッ素含有共重合体（延いては〔A〕成分）におけるフッ素含量

が高められると共に、〔A〕成分の有機溶剤への溶解性が向上し、更に、調製される組成物によって形成される硬化被膜が十分な硬度を有するものとなる。なお、単量体混合物に占めるヘキサフルオロプロピレンの含有割合が70モル%を超える場合には、調製される〔A〕成分の有機溶剤への溶解性が低下することがあり、また、調製される組成物によって形成される硬化被膜が、透明性および密着性に劣るものとなることがある。

【0029】単量体混合物中に占める反応性基含有単量体の含有割合が1モル%未満である場合には、調製される組成物によって形成される被膜が十分な硬度を有するものとならない。一方、反応性基含有単量体の含有割合が20モル%を超える場合には、調製される組成物がゲル化しやすくなって保存安定性が低下し、また、当該組成物によって形成される硬化被膜が脆性を有するものとなる。

【0030】(5) 反応性フッ素含有共重合体の合成：単量体混合物の重合はラジカル重合開始剤の存在下に行うことができ、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法および溶液重合法の何れの重合法を採用してもよい。また、重合操作も、回分式、半連続式、連続式など目的に応じて適宜選択することができる。

【0031】単量体混合物を重合させる際に使用するラジカル重合開始剤としては、例えばアセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシビバレートなどのパーオキシエステル類、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩を用いることができ、必要に応じて亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウムなどの無機還元剤、ナフテン酸コバルト、ジメチルアニリンなどの有機還元剤を用いることもできる。更に、例えばパーフルオロエチルアイオダイド、パーフルオロプロピルアイオダイド、パーフルオロブチルアイオダイド、(パーフルオロブチル)エチルアイオダイド、パーフルオロヘキシルアイオダイド、2-(パーフルオロヘキシル)エチルアイオダイド、パーフルオロヘブチルアイオダイド、パーフルオロオクチルアイオダイド、2-(パーフルオロオクチル)エチルアイオダイド、パーフルオロデシルアイオダイド、2-(パーフルオロデシル)エチルアイオダイド、ヘプタフルオロ-2-ヨードプロパン、パーフルオロ-3-メチルブチルア

イオダイド、パーフルオロ-5-メチルヘキシルアイオダイド、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルアイオダイド、パーフルオロ-7-メチルオクチルアイオダイド、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルアイオダイド、パーフルオロ-9-メチルデシルアイオダイド、2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)エチルアイオダイド、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアイオダイド、1H, H, 5H-オクタフルオロペンチルアイオダイド、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘブチルアイオダイド、テトラフルオロ-1, 2-ジヨードエタン、オクタフルオロ-1, 4-ジヨードブタン、ドデカフルオロ-1, 6-ジヨードヘキサンなどのヨウ素含有フッ素化合物を、単独で、あるいは前記有機過酸化物、アゾ系化合物または過硫酸塩とともに用いることができる。

【0032】以上のようにして合成される反応性フッ素含有共重合体は、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1つの反応性基を有するフッ素含有共重合体である。反応性フッ素含有共重合体の有する反応性基は、通常、上記のように、反応性基含有単量体により導入されたものである。

【0033】なお、反応性基含有単量体としてカルボキシル基含有単量体を使用して反応性フッ素含有共重合体を調製し、この反応性フッ素含有共重合体と、ジエポキシ化合物とを反応させることにより、当該反応性フッ素含有共重合体の有する反応性基(カルボキシル基)の一部または全部をエポキシ基に置換することも可能である。また、反応性基含有単量体としてヒドロキシ基含有単量体を使用して反応性フッ素含有共重合体を調製し、この反応性フッ素含有共重合体と、多価カルボン酸無水物(例えば無水マレイン酸、無水トリメリット酸)とを反応させることにより、当該反応性フッ素含有共重合体の有する反応性基(ヒドロキシ基)の一部または全部をカルボキシル基に置換することも可能である。

【0034】(6) 反応性フッ素含有共重合体のフッ素含量：反応性フッ素含有共重合体のフッ素含量は、40重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは45~60重量%とされる。フッ素含量が40重量%未満である場合には、反射防止性が低下する。反応性フッ素含有共重合体のフッ素含量は、単量体混合物におけるフッ素含有単量体の含有割合を調整することにより制御することができる。

【0035】(7) 反応性フッ素含有共重合体の固有粘度：反応性フッ素含有共重合体の固有粘度(N, N-ジメチルアセトアミド中において、25℃で測定される固有粘度をいう。以下において同じ。)は、0.05~2.5dl/gであることが好ましく、更に好ましくは0.1~2.0dl/gとされる。この固有粘度が0.05dl/g未満である場合には、調製される組成物によって形成される被膜が十分な機械的強度を有するもの

とならない。一方、固有粘度が2.5 dl/gを超える場合には、調製される組成物の塗布性が低下し、薄膜の形成が困難となる。

【0036】(8) 反応性シラン化合物：反応性シラン化合物は、加水分解性シリル基を有するとともに、反応性フッ素含有共重合体の反応性基と反応しうる官能基を有するシラン化合物である。この反応性シラン化合物は、下記一般式(4)で表すことができる。

【0037】

【化7】一般式(4)： $X-SiR^1_m(OR^2)_{3-m}$ 10

【0038】〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、一般式(1)中の R^1 および R^2 と同一であり、Xは、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基およびアクリル基から選ばれる、反応性フッ素含有共重合体の有する反応性基と反応することのできる官能基を示す。mは0～2の整数である。〕

【0039】反応性シラン化合物の有する官能基Xは、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基およびアクリル基の中から、反応性フッ素含有共重合体〔A〕の有する反応性基の種類に応じて選択することができる。

【0040】反応性フッ素含有共重合体の有する反応性基と、反応性シラン化合物の有する官能基Xとの好ましい組合せを下記表1に示す。なお、表1に示す(反応性基-官能基X)の組合せのうち、(ヒドロキシ基-イソシアネート基)の組合せ、(エポキシ基-メルカプト基)の組合せが特に好ましい。

【0041】

【表1】

反応性フッ素含有共重合体の有する反応性基	反応性シラン化合物の有する官能基X
ヒドロキシ基	イソシアネート基
エポキシ基	メルカプト基 エポキシ基 アミノ基
アミノ基	イソシアネート基 エポキシ基 アクリル基
カルボキシル基	エポキシ基 アミノ基 メルカプト基

【0042】官能基Xとしてイソシアネート基を有する反応性シラン化合物の具体例としては、 γ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -トリエトキシシリルイソシアネートなどを挙げることができる。

【0043】イソシアネート基を有する反応性シラン化合物の市販品としては、「Y-5187」〔日本ユニカー(株)製： γ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート〕、「Y9030」〔同社製： γ -トリエトキシシリルイソシアネート〕を挙げることができる。

【0044】官能基Xとしてメルカプト基を有する反応 50

性シラン化合物の具体例としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトブチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトフェニルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルベンジルジメトキシシランなどを挙げることができる。

【0045】メルカプト基を有する反応性シラン化合物の市販品としては、「SH6062」〔東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製： γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン〕などを挙げることができる。

【0046】官能基Xとしてアミノ基を有する反応性シラン化合物の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルエチルジメトキシシランを挙げることができる。

20 【0047】アミノ基を有する反応性シラン化合物の市販品としては、「SH6020」、「SH6020P」〔東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製： γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン〕、「SZ6023」〔同社製： γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン〕、「SZ6083」〔同社製： γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン〕、「SH6026」、「SZ6050」〔同社製〕、「APS-E」〔チッソ(株)製：アミノプロピルトリエトキシシラン〕、「A-1102」〔日本ユニカー(株)製：アミノプロピルトリエトキシシラン〕、「A-1170」〔同社製：N、N-ビス(γ -トリメトキシシリルプロピル)アミン〕、「Y-9669」〔同社製：N-(γ -トリメトキシシリルプロピル)アニリン〕を挙げることができる。

30 【0048】官能基Xとしてエポキシ基を有する反応性シラン化合物の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラ

ン、 γ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、 γ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリエトキシシラン、 δ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどを挙げることができる。

【0049】エポキシ基を有する反応性シラン化合物の市販品としては、「SH6040」〔東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製： γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〕、「AY43-026」〔同社製： γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン〕、「S-530」〔チッソ（株）製： β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン〕、「AZ-6137」〔日本ユニカー（株）製： γ -グリシソキシプロピルメチルジメトキシシラン〕、「AZ-6165」〔同社製： γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン〕、「AZ-6173」〔同社製： γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン〕を挙げることができる。

【0050】官能基Xとしてアクリル基を有する反応性シラン化合物の具体例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0051】アクリル基を有する反応性シラン化合物の市販品としては、「SZ-6030」〔東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製： γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン〕、「AY-43-060」

〔同社製： γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン〕、「Y-9910」〔日本ユニカー（株）製： γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン〕、「Y-9936」〔同社製： γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン〕を挙げることができる。

【0052】これらの反応性シラン化合物は、単独で使用してもよいし、シラン化合物同士の反応が起こらない範囲で、同一または異なる反応性基を有する2種以上の反応性シラン化合物を混合して使用してもよい。

【0053】（9）〔A〕成分の調製：加水分解性シリル基を有するフッ素含有重合体である〔A〕成分は、上記反応性フッ素含有共重合体と、上記反応性シラン化合物とを反応させることにより得られる。〔A〕成分を得るための反応に供される反応性フッ素含有共重合体および反応性シラン化合物の種類は、前者の有する反応性基と、後者の有する官能基Xとの化学反応が可能であれば特に限定されるものではないが、上記表1に示した組合

せを満足するよう選択することが好ましい。

【0054】〔A〕成分を得るための反応に供される反応性フッ素含有共重合体と、反応性シラン化合物との割合は、反応性フッ素含有共重合体100重量部に対し、反応性シラン化合物が1～50重量部であることが好ましく、更に好ましくは5～40重量部とされる。反応性シランカップリング剤の使用量が過小である場合には、調製される組成物によって形成される被膜が十分な耐擦過傷性を有するものとならない。一方、この使用量が過剰であると、形成される硬化被膜の屈折率が高くなり良好な反射防止効果などを発揮することができない。

【0055】反応性フッ素含有共重合体と、反応性シラン化合物とを混合する方法としては、例えば、これらを有機溶剤中に添加して混合する方法、各種ミキサー、ローラー、ニーダーなどで混合する方法など特に限定されるものではない。

【0056】反応性フッ素含有共重合体と、反応性シラン化合物とを反応させるための操作としては、例えば、これらを有機溶剤中に添加し、これらの成分の凝固点乃至沸点の範囲、好ましくは0～100℃の温度条件下に、30分間～72時間にわたり攪拌する方法を挙げることができる。なお、この反応系に反応促進剤を添加することによって反応時間の短縮を図ることもできる。ここに、反応促進剤としては、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、オクチルチントリラウレート等の有機スズ化合物、亜鉛ジラウレート等の亜鉛化合物などに代表されるルイス酸、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等の第3級アミンなどに代表されるルイス塩基を用いることができる。反応促進剤の添加量は、通常、反応性フッ素含有共重合体100重量部に対して0.001～1.0重量部とされる。

【0057】＜〔A〕成分の調製法（フッ素含有単量体と重合性シラン化合物との共重合）＞〔A〕成分を調製するための方法としては、上記のシラン変性法に限定されるものではなく、フッ素含有単量体と、加水分解性シリル基および不飽和結合を分子中に有する化合物（以下「重合性シラン化合物」ともいう）と、これらと共重合可能な単量体（以下「共重合性単量体②」ともいう）とを含む単量体混合物を重合させる方法（以下「共重合法」ともいう）によって調製することもできる。

【0058】上記の調製法（共重合法）に使用されるフッ素含有単量体としては、シラン変性法において、反応性フッ素含有共重合体を得るために使用されるフッ素含有単量体と同一の化合物を挙げることができる。

【0059】上記の調製法（共重合法）に使用される重合性シラン化合物は、加水分解性シリル基〔 $-\text{SiR}^1_m(\text{OR}^2)_3-m$ 〕と、ビニル基、（メタ）アクリル基などの不飽和結合を分子中に有する化合物である。斯かる重合性シラン化合物の具体例としては、ビニルトリメ

トキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジブトキシシラン、ビニルジメチルブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルメチルジフェノキシシラン、ビニルジメチルフェノキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルアセトキシシラン、2-プロペニルトリメトキシシラン、2-プロペニルトリエトキシシランなどのビニルシラン類；メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシランなどのメタクリルシラン類；アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルジメチルメトキシシランなどのアクリルシラン類などを挙げることができる。これらのうち、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジブトキシシラン、ビニルジメチルブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルメチルジフェノキシシラン、ビニルジメチルフェノキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルアセトキシシラン、2-プロペニルトリメトキシシラン、2-プロペニルトリエトキシシランなどのビニルシラン類が好ましく、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジブトキシシランが特に好ましい。

【0060】上記の調製法（共重合法）に使用される共重合性単量体②としては、フッ素含有単量体または重合性シラン化合物との共重合が可能であれば特に限定されるものではない。斯かる共重合性単量体②としては、シラン変性法において使用される共重合性単量体①および反応性基含有単量体として例示した化合物を挙げることができる。

【0061】＜〔A〕成分の固有粘度＞〔A〕成分の固有粘度は、0.05～2.5dl/gであることが好ましく、更に好ましくは0.1～2.0dl/gとされる。〔A〕成分の固有粘度が0.05dl/g未満である場合には、調製される組成物によって形成される被膜が十分な機械的強度を有するものとならない。一方、

〔A〕成分の固有粘度が2.5dl/gを超える場合には、調製される組成物の塗布性が低下し、反射防止効果を発揮させる場合などに必要な薄膜（0.02～1.0μm程度）の形成が困難となる。

【0062】＜〔B〕成分＞本発明の組成物を構成する

〔B〕成分は、上記一般式（2）で表されるシラン化合物および当該シラン化合物の部分縮合物から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物である。斯かる〔B〕成分を含有して組成物を構成することにより、当該組成物によって形成される硬化被膜の耐擦過傷性を格段に向上させることができる。

【0063】上記一般式（2）で示されるシラン化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアリールトリアルコキシシラン、ベンジルトリメトキシシランなどのアラルキルトリアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどのジアリールジアルコキシシランを挙げることができ、これらは単独で、または2種以上混合して使用することができる。これらのうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシランが硬化物の耐擦過傷性向上の観点から好ましい。

【0064】これらのアルコキシシランの市販品としては、「SS-1900」（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製：テトラエトキシシラン）、「SS-1670」（同社製：メチルトリメトキシシラン）、「SS-1650」（同社製：メチルトリエトキシシラン）、「SS-1840」（同社製：フェニルトリメトキシシラン）、「SS-1830」（同社製：フェニルトリエトキシシラン）、「SS-1130」（同社製：n-ブチルトリメトキシシラン）、「SS-1260」（同社製：ジメチルジメトキシシラン）、「SS-1250」（同社製：ジメチルジエトキシシラン）、「SS-1300」（同社製：ジフェニルジメトキシシラン）を挙げることができる。

【0065】〔B〕成分の使用量としては、〔A〕成分100重量部あたり、加水分解、縮合反応後の固形分換算で、通常10～400重量部とされ、好ましくは30～300重量部、更に好ましくは50～200重量部とされる。このような割合で〔B〕成分を使用することにより、耐擦過傷性、反射防止性および低屈折率性などの諸性能をバランスよく兼ね備えた硬化被膜を形成することができる。〔B〕成分の使用量が過少である場合には、形成される被膜に十分な耐擦過傷性を発現させることができない。一方、〔B〕成分を過剰に使用すると、

10

20

30

40

50

形成される硬化被膜において低屈折率性、透明性などが損なわれることがある。また、加水分解・縮合反応前の〔B〕成分の仕込み量としては、〔A〕成分100重量部に対して、通常20～500重量部であり、好ましくは50～400重量部である。

【0066】〔C〕成分＜本発明の組成物を構成する〔C〕成分は、上記一般式(3)で表される金属アルコキシドのキレート錯体である。斯かる〔C〕成分を含有して組成物を構成することにより、当該組成物によって形成される硬化被膜の透明性及び基材に対する密着性*10



【0069】上記反応式において、一般式『 $R^6 COCH_2 COR^7$ 』は、 β -ジケトン、または β -ケトエステル類から得られるキレート剤である。金属アルコキシドとキレート剤との反応は、キレート剤の互変異性体のうちエノール型の水酸基と、金属アルコキシドのアルコキシ基との交換反応であると理解される。このような反応は、通常、室温以上、反応物質および生成物質における分解温度および沸点を超えない温度条件下で、溶剤の存在下または無溶剤下に行わせることができる。反応終了後、溶剤および副生したアルコールなどを必要に応じて除去することにより、〔C〕成分である金属アルコキシドのキレート錯体が得られる。

【0070】〔C〕成分を得るための反応に供される金属アルコキシドとしては、例えばアルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド類；チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムテトラ-2-エチルヘキシロキシド、チタニウムテトラフェノキシドなどのチタニウムアルコキシド類；ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムテトラ-2-エチルヘキシロキシド、ジルコニウムテトラフェノキシドなどのジルコニウムアルコキシド類を挙げることができる。

【0071】〔C〕成分を得るための反応に供されるキレート剤としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどの β -ジケトン類、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ブチルアセトアセテート、フェニルアセトアセテート、ベンゾイルアセトアニリドなどの β -ケトエステル類を挙げることができる。

【0072】〔C〕成分として使用することのできるキレート錯体の具体例としては、アルミニウム(III)s-ブトキサイドビス(エチルアセトアセテート)、アルミ

*を格段に向上させることができる。このような効果が奏されるのは、当該〔C〕成分が、〔A〕成分と〔B〕成分とを効率的に結合させる触媒(加水分解・縮合反応触媒)として作用するからであると推定される。

【0067】〔C〕成分は、金属アルコキシドとキレート剤とにより、下記の反応式に従って合成することができる。

【0068】

【化8】

ニウム(III)ジ-s-ブトキサイドエチルアセトアセテート、アルミニウム(III)ジイソプロポキサイドエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム(III)9-オクタデセニルアセトアセテートジイソプロポキサイドなどのアルミニウムアルコキシドのキレート錯体；チタニウム(IV)トリ-s-ブトキサイドエチルアセトアセテート、チタニウム(IV)ビス-i-ブトキサイドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウム(IV)トリ-s-n-ブトキサイドエチルアセトアセテート、チタニウム(IV)ビス-n-ブトキサイドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウム(IV)トリ-s-n-ブトキサイドアセチルアセトネートなどのチタニウムアルコキシドのキレート錯体；ジルコニウム(IV)トリ-s-n-ブトキサイドエチルアセトアセテート、ジルコニウム(IV)ビス-n-ブトキサイドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウム(IV)トリ-s-n-ブトキサイドアセチルアセトネート、ジルコニウム(IV)ビス-i-ブトキサイドビス(エチルアセトアセテート)などのジルコニウムアルコキシドのキレート錯体を挙げることができる。

【0073】これらのうち、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、チタニウム(IV)トリ-s-i-ブトキサイドエチルアセトアセテート、ジルコニウム(IV)トリ-s-n-ブトキサイドエチルアセトアセテート、ジルコニウム(IV)ビス-i-ブトキサイドビス(エチルアセトアセテート)等のアセト酢酸エステル類とのキレート化合物が反応性、溶解性の観点から好ましい。

【0074】〔C〕成分の使用量としては、〔A〕成分および〔B〕成分の有する全アルコキシ基のモル数に対して、0.0001～0.01モル%であることが好ましく、更に好ましくは0.001～0.01モル%とされる。〔C〕成分の使用量が過少である場合には、形成される被膜に十分な耐擦過傷性を発現させることができない。一方、〔C〕成分を過剰に使用すると、調製される組成物の保存安定性が低下することがある。

【0075】＜任意の構成成分＞本発明の組成物には、

〔A〕成分、〔B〕成分および〔C〕成分以外の成分が含有されていてもよい。斯かる構成成分として、無機微粒子、有機溶剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、消泡剤、スリッパ剤、紫外線吸収剤などを挙げることができる。

【0076】(1) 無機微粒子：本発明の組成物を構成する無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子などの金属酸化物微粒子が好ましく、コロイダルシリカが特に好ましい。本発明の組成物に無機微粒子を含有させることにより、形成される硬化被膜の耐擦過傷性を更に向上させることができる。

【0077】無機微粒子として好適なコロイダルシリカは、その平均粒子径が0.001~0.100 μ mであることが好ましく、更に好ましくは0.001~0.050 μ mとされる。コロイダルシリカの平均粒子径が0.100 μ mを超える場合には、調製される組成物によって形成される硬化被膜の透明性が低下する傾向がある。

【0078】コロイダルシリカの添加量は、〔A〕成分100重量部にあたり、固形分換算で5~80重量部とされ、好ましくは10~50重量部とされる。コロイダルシリカの添加量が80重量部を超える場合には、調製される組成物によって形成される硬化被膜の透明性が低下する傾向がある。

【0079】コロイダルシリカは、通常、分散媒中に分散された状態で使用される。ここに、分散媒としては、水および有機溶剤を挙げることができる。コロイダルシリカの分散媒として水を使用する場合には、当該分散媒のpHが2~10、好ましく3~7に調整されていることが好ましい。

【0080】コロイダルシリカの分散媒として好適な有機溶剤としては、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテルなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類を挙げることができ、これらの中で、アルコール類およびケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独で、または2種以上混合して分散媒として使用することができる。

【0081】水分散系のコロイダルシリカの市販品としては、「ST-UP」、「ST-O-UP」、「ST-20」、「ST-40」、「ST-C」、「ST-N」、「ST-O」、「ST-50」、「ST-OL」

〔以上、日産化学(株)製〕を挙げることができる。

【0082】有機溶剤分散系のコロイダルシリカの市販品としては、「メタノールシリカゾル」、「IPA-S

T」、「MEK-ST」、「NBA-ST」、「XBA-ST」、「DMAC-ST」を挙げることができる。また、上記一般式(2)で表されるシラン化合物を、分散媒である溶剤中で加水分解、縮合反応させることにより得られるコロイダルシリカを使用することもできる。

【0083】(2) 有機溶剤：本発明の組成物を構成する有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、カルビトールなどのエーテル類を挙げることができる。

【0084】(3) 酸化防止剤：本発明の組成物を構成する酸化防止剤としては「イルガノックス-1010」、「同-1035」、「同-1076」、「同-1222」〔以上、チバガイギー(株)製〕を挙げることができる。

【0085】(4) 紫外線吸収剤：本発明の組成物を構成する紫外線吸収剤としては「TINUVIN-P234」、「同-320」、「同-326」、「同-327」、「同-328」、「同-213」、「同-329」〔以上、チバガイギー(株)製〕を挙げることができる。

【0086】＜加水分解・縮合反応＞本発明の組成物を適用するに際しては、当該組成物に水を添加し、加水分解(アルコキシ基の加水分解)および縮合反応(シロキサン結合の形成)を行わせることにより、〔A〕成分と〔B〕成分とを結合させることができる。なお、〔A〕成分と〔B〕成分とが結合されてなるポリシロキサンを含有する組成物も、本発明の組成物に包含されるものとする。

【0087】加水分解・縮合反応の一例を示せば、

〔A〕成分100重量部と、〔B〕成分10~400重量部と、〔A〕成分および〔B〕成分の有する全アルコキシ基のモル数に対して0.0001~0.01モル%の〔C〕成分とを含有する混合液(本発明の組成物)に、当該混合液中に存在する全アルコキシ基1モルあたり、通常0.3~1.0モル、好ましくは0.4~0.6モルの水を添加して、〔A〕成分および〔B〕成分の有するアルコキシシランを加水分解し、生成したシラノールを縮合反応させてポリシロキサンを形成させる。そして、この反応系には、特定の金属アルコキシドのキレート錯体よりなる〔C〕成分が存在するので、当該〔C〕成分の触媒作用によって、加水分解・縮合反応(〔A〕成分と〔B〕成分との結合反応)が効率的に行われる。

【0088】この加水分解・縮合反応させるための操作としては、反応系を0℃乃至主たる溶剤の沸点の範囲、好ましくは30~120℃の温度条件下、乾燥空气中、

常圧下で30分間～72時間にわたり攪拌する方法を挙げることができる。なお、組成物の保存安定性を損なわない範囲において、この反応系に、酸または塩基からなる反応促進剤を添加することによって反応時間の短縮を図ることもできる。ここに、反応促進剤として用いることのできる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸を例示することができ、また、反応促進剤として用いることのできる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類を例示することができる。また、本発明の組成物の可使時間を必要に応じて伸ばす目的で過剰のキレート剤を添加することが可能である。例えば、その様なものとしてアセチルアセトン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンを挙げることができ、これらの添加量は〔C〕成分のモル数に対して当モル以上、好ましくは2倍モル～6倍モルであり、これらは組成物を調製後添加される。

【0089】本発明の組成物により被覆される基材としては、プラスチック、ガラス、セラミックスなどからなる透明基材を挙げることができ、特に、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアリレート、ポリオレフィン、ポリエステルなどの透明樹脂からなる基材が好ましい。透明基材の屈折率は1.40以上であることが好ましい。なお、この明細書において、「屈折率」の値は、ナトリウムD線を光源とし、アッペ屈折率計によって測定される値(測定温度20℃)をいうものとする。

【0090】本発明の組成物を基材表面にコーティングする方法としては、ディッピング法、スピンコート法、フローコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法など特に限定されるものではないが、膜厚の制御を容易に行うことができることから、ディッピング法およびスピンコート法が好ましい。

【0091】基材表面にコーティングされた本発明の組成物による塗膜は、基材の変形温度以下の温度で乾燥処理される。ここに、乾燥温度としては、通常0～300℃、好ましくは50～150℃とされ、乾燥時間としては、通常10秒間～24時間、好ましくは30秒間～1時間とされる。なお、本発明の組成物に硬化促進剤を添加含有させることにより、乾燥時間(硬化時間)の短縮を図ることができる。ここに、硬化促進剤の具体例としては、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、オクチルチントリスラウレートなどの有機スズ化合物、トリイソプロキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウムなどの金属アルコキシド、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルト

リメトキシシランなどのアミノシラン類を挙げることができる。

【0092】本発明の組成物によって基材表面に形成される硬化被膜の膜厚は、通常0.02～1.00μmとされ、好ましくは0.05～0.50μmとされる。また、本発明の組成物による硬化物の屈折率は、透明樹脂からなる基材表面に形成されたときに良好な反射防止効果を発揮させるなどの観点から1.42以下であることが好ましく、更に好ましくは1.40以下とされる。

【0093】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、以下において、「部」は「重量部」を示す。

【0094】〔調製例1〕電磁攪拌機を備えたステンレス製のオートクレーブ(内容積1.5リットル)を窒素ガスで十分置換した後、当該オートクレーブ内に、酢酸エチル(溶剤)500gと、エチルビニルエーテル(共重合性単量体①)57.2gと、ヒドロキシブチルビニルエーテル(反応性基含有単量体)10.2gと、過酸化ラウロイル(ラジカル重合開始剤)3.0gとを仕込み、オートクレーブ内の溶液をドライアイス-メタノールにより-50℃まで冷却した後、窒素ガスによって系内の酸素を再度除去した。次いで、オートクレーブ内の溶液中に、ヘキサフルオロプロピレン146.0gを添加して単量体溶液を調製し、当該単量体溶液の昇温を開始した。オートクレーブ内の単量体溶液の温度が60℃に達した時点におけるオートクレーブ内の圧力は5.3kgf/cm²であった。反応系の温度を60℃に保持しながら攪拌することにより、20時間にわたり重合反応を継続させた。20時間経過後、オートクレーブ内の圧力が1.5kgf/cm²に低下した時点で、オートクレーブを水冷して重合反応を停止させた。反応生成溶液を室温まで冷却させた後、未反応の単量体を除去し、オートクレーブを開放して固形分濃度28.1%のポリマー溶液を取り出した。得られたポリマー溶液を、大量のメタノールに投入してポリマーを析出させ、析出物をメタノールにより洗浄し、50℃にて真空乾燥を行った。これにより、ヒドロキシ基を有する反応性フッ素含有共重合体(これを「共重合体(1)」とする)193gを得た。

【0095】このようにして得られた共重合体(1)について、① N, N-ジメチルアセトアミド中25℃における固有粘度(η)、② アリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量、③ 屈折率をそれぞれ測定した。また、¹H-NMRおよび¹³C-NMRによるNMR分析結果、元素分析結果、並びにフッ素含量から反応性フッ素含有共重合体を構成する単量体の組成割合(モル分率)を求めた。これらの結果を下記表2に示す。

【0096】〔調製例2～4〕下記表2に示す処方に従って、単量体溶液の組成(単量体の種類および使用量)

を変更したこと以外は調製例1と同様にして反応性フッ素含有共重合体〔共重合体(2)～(4)〕を得た。得られた共重合体(2)～(4)の各々について、調製例1と同様にして、固有粘度(η)、ガラス転移温度(T_g)、フッ素含量、水酸基価および屈折率を測定し、構*

*成単量体の組成割合(モル分率)を求めた。これらの結果を併せて表2に示す。

【0097】

【表2】

調 製 例		1	2	3	4
反応性フッ素含有共重合体		共重合体 (1)	共重合体 (2)	共重合体 (3)	共重合体 (4)
単 量 体 溶 液 の 組 成 (g)	ヘキサフルオロプロピレン	146.0	143.0	134.0	140.2
	エチルビニルエーテル	57.2	50.0	39.4	53.9
	ヒドロキシブチルビニルエーテル	10.2	20.0	—	10.9
	グリシジルビニルエーテル	—	—	36.6	—
	ビニル酢酸	—	—	—	8.1
	酢酸エチル	500.0	500.0	500.0	500.0
	過酸化ラウロイル	3.0	3.0	3.0	3.0
	ヘキサフルオロプロピレン	50.5	49.9	50.0	50.0
構 成 単 量 体 の 組 成 (モル%)	エチルビニルエーテル	44.1	41.0	38.5	40.0
	ヒドロキシブチルビニルエーテル	5.4	9.1	—	5.5
	グリシジルビニルエーテル	—	—	19.5	—
	ビニル酢酸	—	—	—	4.5
	ヘキサフルオロプロピレン	50.5	49.9	50.0	50.0
固有粘度(η) (dl/g)		0.26	0.30	0.31	0.28
フッ素含量(重量%)		50.5	49.5	47.5	50.0
屈折率		1.38	1.38	1.38	1.38

【0098】〔実施例1〕表3に示す処方に従って、調製例1で調製したヒドロキシ基を有する共重合体(1) 100部と、 γ -トリエトキシシリルイソシアネート (反応性シラン化合物) 10部と、メチルエチルケトン 550部と、ジブチルチンジラウレート0.01部とを、窒素ガス雰囲気下、20℃で12時間攪拌することにより、共重合体(1)と、 γ -トリエトキシシリルイソシアネートとを反応させた。このようにして得られた反応生成溶液の一部に過剰のジブチルアミンを添加し、未反応のジブチルアミンを0.1Nの塩酸で滴定することによって、反応生成溶液中に残存するイソシアネート基の濃度を測定したところ、イソシアネート基が消費されていることが確認された。また、反応生成溶液の一部をNaCl板上にコーティングし、窒素雰囲気下で乾燥することによりフィルムを形成し、このフィルムの赤外線スペクトル分析を行ったところ、イソシアネート基に由来する特性ピークは検出されなかった。これらのことは、共重合体(1)と、 γ -トリエトキシシリルイソシアネートとの反応が完結し、シラン変性されたフッ素含有重合体である〔A〕成分が生成されたことを示している。このようにして得られた反応生成溶液(〔A〕成分を含有する溶液)に、メチルトリメトキシシラン (〔B〕成分) 240部と、イオン交換水48部と、ア

ルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)(〔C〕成分) 7.8部とを添加し、この系を60℃で6時間攪拌して加水分解および縮合反応させることにより、本発明の組成物(1)を調製した。

【0099】〔実施例2〕表3に示す処方に従って、調製例2で調製したヒドロキシ基を有する共重合体(2) 100部と、 γ -トリエトキシシリルイソシアネート (反応性シラン化合物) 20部と、メチルエチルケトン 750部と、ジブチルチンジラウレート0.01部とを、窒素ガス雰囲気下、20℃で12時間攪拌することにより、共重合体(2)と、 γ -トリエトキシシリルイソシアネートとを反応させて〔A〕成分を合成した。このようにして得られた反応生成溶液(〔A〕成分を含有する溶液)に、メチルトリメトキシシラン(〔B〕成分) 240部と、イオン交換水48部と、ジルコニウム(IV)トリス-n-ブトキシドエチルアセトアセテート(〔C〕成分) 5.0部とを添加し、この系を60℃で6時間攪拌して加水分解および縮合反応させることにより、本発明の組成物(2)を調製した。

【0100】〔実施例3〕表3に示す処方に従って、調製例3で調製したエポキシ基を有する共重合体(3) 100部と、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン (反応性シラン化合物) 33部と、メチルエチルケトン

500部と、トリエチルアミン0.1部とを、窒素ガス雰囲気下、60℃で12時間攪拌することにより、共重合体(3)と、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランとを反応させて〔A〕成分を合成した。このようにして得られた反応生成溶液(〔A〕成分を含有する溶液)に、メチルトリメトキシシラン(〔B〕成分)133部と、メチエチルケトンに分散されたコロイダルシリカ「MEK-ST」〔日産化学(株)製、固形分30%〕67部と、イオン交換水24部と、チタニウム(IV)トリス-*i*-プロポキシドエチルアセトアセテート(〔C〕成分)2.0部とを添加し、この系を60℃で6時間攪拌して加水分解および縮合反応させることにより、本発明の組成物(3)を調製した。

【0101】〔実施例4〕表3に示す処方に従って、調製例4で調製したヒドロキシ基を有する共重合体(4)*

*100部と、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(反応性シラン化合物)17部と、メチルエチルケトン1200部とを、窒素ガス雰囲気下、60℃で12時間攪拌することにより、共重合体(4)と、γ-アミノプロピルトリエトキシシランとを反応させて〔A〕成分を合成した。このようにして得られた反応生成溶液(〔A〕成分を含有する溶液)に、メチルトリメトキシシラン554部と、イオン交換水110部と、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)〔川研ファインケミカル(株)製〕18部とを添加し、この系を60℃で6時間攪拌して加水分解および縮合反応させ、冷却直前に、更に、アセチルアセトン16部を添加することにより、本発明の組成物(4)を調製した。

【0102】

〔表3〕

実 施 例		1	2	3	4
本発明の組成物		(1)	(2)	(3)	(4)
反応性フッ素含有共重合体	共重合体(1)	100	—	—	—
	共重合体(2)	—	100	—	—
	共重合体(3)	—	—	100	—
	共重合体(4)	—	—	—	100
反応性シラン化合物	γ-トリエトキシシリルイソシアネート	10	20	—	—
	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	—	—	33	—
	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	—	—	—	17
ジブチルチンジラウレート		0.01	0.01	—	—
トリエチルアミン		—	—	0.01	—
メチルトリメトキシシラン(〔B〕成分)		240	240	133	554
メチエチルケトン分散コロイダルシリカ「MEK-ST」		—	—	67	—
イオン交換水		48	48	24	110
アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)(〔C〕成分)		7.8	—	—	18
ジルコニウム(IV)トリス- <i>n</i> -ブトキシドエチルアセトアセテート(〔C〕成分)		—	5.0	—	—
チタニウム(IV)トリス- <i>i</i> -プロポキシドエチルアセトアセテート(〔C〕成分)		—	—	2.0	—
アセチルアセトン		—	—	—	16
メチルエチルケトン		550	750	500	1200

【0103】〔比較例1〕表4に示す処方に従って、調製例1で調製したヒドロキシ基を有する共重合体(1)100部と、γ-トリエトキシシリルイソシアネート(反応性シラン化合物)10部と、メチルエチルケトン440部と、ジブチルチンジラウレート0.01部と

を、窒素ガス雰囲気下、20℃で12時間攪拌することにより、共重合体(1)と、γ-トリエトキシシリルイソシアネートとを反応させて〔A〕成分を合成した。このようにして得られた反応生成溶液(〔A〕成分を含有する溶液)を比較用の組成物(5)とした。

【0104】〔比較例2〕表4に示す処方に従って、調製例2で調製したヒドロキシ基を有する共重合体(2) 100部と、 γ -トリエトキシシリルイソシアネート(反応性シラン化合物) 20部と、メチルエチルケトン 480部と、ジブチルチンジラウレート 0.01部とを、窒素ガス雰囲気下、20℃で12時間攪拌することにより、共重合体(2)と、 γ -トリエトキシシリルイソシアネートとを反応させて〔A〕成分を合成した。このようにして得られた反応生成溶液(〔A〕成分を含有する溶液)を比較用の組成物(6)とした。

【0105】〔比較例3〕表4に示す処方に従って、〔C〕成分を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして比較用の組成物(7)を調製した。

【0106】〔比較例4〕表4に示す処方に従って、〔C〕成分を使用しなかったこと以外は実施例2と同様にして比較用の組成物(8)を調製した。

【0107】

【表4】

比較例	1	2	3	4
比較用の組成物	(5)	(6)	(7)	(8)
共重合体(1)	100	—	100	—
共重合体(2)	—	100	—	100
γ -トリエトキシシリル イソシアネート	10	20	10	20
ジブチルチンジラウレート	0.01	0.01	0.01	0.01
メチルトリメトキシシラン	—	—	240	240
イオン交換水	—	—	48	48
メチルエチルケトン	440	480	550	750

【0108】〔硬化被膜の形成〕実施例1～4により得られた本発明の組成物(1)～(4)、および比較例1～4により得られた比較用の組成物(5)～(8)の各々100部に、オクチルチントリスラウレートのキシレン溶液(濃度10重量%) 5部を添加して塗布液を調製し、当該塗布液の各々を、ディッピング法により、ポリカーボネートからなる透明基材(厚さ2mm)の表面に塗布し、熱風循環式オーブンをを用いて100℃で30分間にわたり塗膜を乾燥し、膜厚0.1 μ mの硬化被膜を形成した。

【0109】〔硬化被膜の評価〕上記のようにして透明基材の表面に形成された硬化被膜の各々について、鉛筆

硬度および屈折率を測定し、基材に対する密着性、耐候性、透明性、反射防止性を評価した。結果を下記表5に示す。なお、測定方法および評価方法は以下のとおりである。

【0110】(1) 鉛筆硬度: JIS K5400に準じて測定した。

(2) 屈折率: 膜厚30～50 μ mのフィルムを作製し、このフィルムについてアッペ屈折率計により測定した(測定温度20℃)。

10 (3) 密着性: 1mm幅のクロスカットで100個のマス目をつくり、粘着テープによる剥離試験で、基材に残存する膜片の数を測定した。評価は、残存膜片が100個の場合を「○」、99～95個の場合を「△」、94個以下を「×」とした。

(4) 耐候性: 被膜が形成された基材の各々について、フェードメータ〔スガ試験機(株)製〕による耐候性促進試験を行い、1000時間後における光沢の保持率

(%)を測定した。評価は、光沢保持率が90%以上である場合を「○」、89～60%である場合を「△」、59%以下である場合を「×」とした。

20 (5) 透明性: 被膜の全面が均一な透明性を有している場合を「○」、透明性に損なわれた部分が認められる場合を「×」とした。

(6) 反射防止性: ポリカーボネート板(厚さ4mm)の表面の一部に被膜(膜厚0.12 μ m)を形成し、被膜が形成されていない部分と対比しながら、反射防止効果を目視により判定し、被膜の形成部分において十分な反射防止性が発揮されていると認められる場合を

30 「○」、被膜の形成部分と、形成されていない部分とで顕著な差異が認められない場合を「×」とした。

【0111】〔組成物の保存安定性の評価〕実施例1～4により得られた本発明の組成物(1)～(4)、および比較例1～4により得られた比較用の組成物(5)～(8)の各々について、下記の方法に従って、組成物の保存安定性について評価した。結果を併せて表5に示す。

40 【0112】(評価方法) 濃度3%の組成物溶液をガラス容器中において40℃で2ヶ月間保管した後、目視により、異常(凝集物および着色)の有無を調べた。異常がない場合を「○」、異常がある場合を「×」とした。

【0113】

【表5】

被膜形成用 組成物	本発明の組成物				比較用の組成物			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
鉛筆硬度	H	H	H	2H	B	B	HB	HB
屈折率	1.39	1.39	1.39	1.40	1.39	1.39	—	—
密着性	○	○	○	○	○	○	△	△
耐候性	○	○	○	○	△	△	—	—
透明性	○	○	○	○	○	○	×	×
反射防止性	○	○	○	○	○	○	×	×
保存安定性	○	○	○	○	○	○	×	×

注) 組成物(7)、(8)は、塗膜が白化したため、屈折率および耐候性の評価を実施しなかった。

【0114】

【発明の効果】本発明の組成物によれば、ガラス、セラミックス、金属およびプラスチックなど各種基材に対する密着性、耐擦過傷性、耐候性、反射防止性能に優れ、屈折率が低くて透明な硬化被膜を、効率的に形成するこ

とができる。本発明の組成物は、耐候性を必要とする外装用塗料、ハードコート材、防湿コート、反射防止コート材として好適に用いることができ、ガラス、プラスチックなどの透明な基材を被覆して光学部品を構成するコート材として特に有用である。